

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-161377

(43)Date of publication of application : 15.12.1980

(51)Int.Cl.

H01M 4/60  
H01M 4/06  
// H01M 6/06  
H01M 6/14  
H01M 6/18

(21)Application number : 54-069734

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 04.06.1979

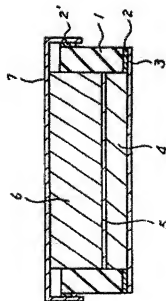
(72)Inventor : MIZOGUCHI KATSUHIRO  
KIZAKI TAKASHI  
SUZUKI TETSUO  
SANADA KUKI  
IWAMURA TADAROU  
MATSUBAYASHI TOSHIO  
TANABE KIICHI  
KAWAMURA TAKURO

(54) CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cell of a high energy density by using an organic compound, e.g., cyclobutene-dione, etc, as the positive electrode active material for a cell using an alkali or alkaline earth metal as a negative electrode active material.

CONSTITUTION: The stainless steel bottom plate 3 serving as a negative electrode is welded to the bottom of the ceramic ring 1 through the Kovar ring 2. The container is provided with the negative electrode active material 4 of an alkali or alkaline earth metal, e.g., lithium, and the positive electrode active material 6 through the separator 5 impregnated with an electrolyte, and then covered with the stainless steel cover 7 which is, in turn, soldered with the ceramic ring 1 through the Kovar ring 2' to form an air-tightly sealed cell. The positive electrode active material 6 used in such a cell includes cyclobutene 1,2-dione or its derivatives.



⑬ 日本国特許庁 (JP)      ⑭ 特許出願公開  
 ⑯ 公開特許公報 (A)      昭55—161377

⑮ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑯ 公開
H 01 M 4/60		2117—5H	昭和55年(1980)12月15日
		6821—5H	発明の数 3
H 01 M 6/06		6821—5H	審査請求 未請求
		6821—5H	
H 01 M 6/14		6821—5H	
		6821—5H	
H 01 M 6/18		6821—5H	

(金 5 頁)

## ⑮ 電池

⑮ 特 願 昭54—69734	⑯ 発 明 者 真田基
⑯ 出 願 昭54(1979)6月4日	東京都港区芝五丁目33番1号日
⑯ 発 明 者 溝口勝大	本電気株式会社内
東京都港区芝五丁目33番1号日	⑯ 発 明 者 岩村匡郎
本電気株式会社内	東京都港区芝五丁目33番1号日
⑯ 発 明 者 木嶋孝志	本電気株式会社内
東京都港区芝五丁目33番1号日	⑯ 出 願 人 日本電気株式会社
本電気株式会社内	東京都港区芝五丁目33番1号
⑯ 発 明 者 鈴木哲雄	⑯ 代 理 人 弁理士 内塚晋
東京都港区芝五丁目33番1号日	最終頁に続く

## 摘 要

1. 発明の名称  
電 池

## 2. 発明の要約

- (1) アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陽極活性物質とし、陽極活性物質と前記陽極活性物質との間に電解質溶液を介在させた電池において、前記陽極活性物質としてシタロプタン1,2-ジオン又はその誘導体を用いたことを特徴とする電池。
- (2) アルカリ金属を陰極活性物質とし、陽極活性物質と前記陽極活性物質との間に固体電解質を介在させた電池において、前記陽極活性物質としてシタロプタン1,2-ジオン又はその誘導体を用いたことを特徴とする電池。
- (3) アルカリ金属を陰極活性物質とし、陽極活性物質と前記陽極活性物質との間に前記陽極活性物質と陽極活性物質との反応によって生成したアルカリ金属

塩を固体電解質として介在させた電池において、前記陽極活性物質としてシタロプタン1,2-ジオン、又はその誘導体を用いたことを特徴とする電池。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は電池に関し、とくに有機物を陽極活性物質とする電池に関する。

従来の電池は、陽極活性物質の材料として、A<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>等が用いられていた。従ってA<sub>2</sub>を材料としてA<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を陽極活性物質とした炭化銅電池は、A<sub>2</sub>が希少金属であり資源に限りがあるので、非常に高価で工業的に採掘性が悪化されている。また炭素上から比較的に入手し易いH<sub>2</sub>の化合物であるH<sub>2</sub>Oを陽極活性物質とした水銀電池は、使用後に廃棄する場合に公害問題がある。従って広く汎用電子機器に使用した場合、悪影響を及ぼすため、工業的に好ましくない電池である。また、有機エネルギー源に関しても酸化銀電池、水銀電池で、電子機器の小型・軽量化の要求を

消さない。さらに高エネルギー密度の結晶が形成されている。

本発明の目的は、上記欠点を除き、質素が充分にあり材料節用の心配および価格上昇の心配が少なく、かつ全量同様の心配がなく、さらにエネルギー密度の大きい陽極性物質を有する新規な結晶を提供することにある。

本発明によれば、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属又はこれらの金属を含む合金を陰極性物質とし、一般式



(式中のR1, R2は同一もしくは異なり、水素、メチル基、ハロゲン、シアノ基、アルキル基、アルコキシアル基、フェニル基、アリール基、水素結合のいすれかを表わす)で表されるシクロブタン1,2-ジオン、又はその誘導体を陽極性物質とし、陰極性物質を前記陰極性物質と陽極性物質との間

- 3 -

特開昭55-181377 (2)

に介在させたことを特徴とする電池が得られる。

さらに本発明によればアルカリ金属を陽極性物質とし、上記一般式で表されるシクロブタン1,2-ジオン又はその誘導体を陰極性物質とし、該配陰極性物質と陽極性物質との間に、固体電解質又は前記陰極性物質と陽極性物質との反応によって生成したシクロブタン1,2-ジオン又はその誘導体のアルカリ金属塩を固体電解質として介在させたことを特徴とする電池電池が得られる。

以下、本発明の電池の構成を断面を用いて説明する。

第1図は本発明の電池の断面図を示す断面図である。セラミック製リング1の断面に陰極となるステンレス鋼板底壁8をコバール製リング2を介して溶解する。このようにして形成された陰極部のステンレス鋼板底壁8の上に陽極性物質4を充満する。この陽極性物質4上には絶縁層5を介して陽極性物質が設けられる。以下では、絶縁層5として窒素気相を適用する場合(1)と、固体電解質を適用する場合(2)と、陰極性物質4と

- 4 -

陽極性物質8との反応で生成した固体電解質を採用する場合(3)との通りについてそれぞれ実施例で説明する。なお、陰極性物質4としては、上記(1)の場合にはアルカリ金属、アルカリ土類金属あるいはこれらの合金を含む合金のなかから選ばれる。充満される陽極性物質の形状は粉末状でも板状でもよい。

また、陽極性物質8の代表例は第1図の通りである。

第 1 図




番号	名 称	結 造 式
1	シクロブタン1,2-ジオン	
2	2,4-ジニトロシクロブタン1,2-ジオン	

- 5 -

番号	名 称	結 造 式
3	3,4-ジシアノシクロブタン1,2-ジオン	
4	3,4-ジクロロシクロブタン1,2-ジオン	
5	3,4-ジフロロシクロブタン1,2-ジオン	
6	3,4-ジエトキシシクロブタン1,2-ジオン	
7	3,4-ジメチルシクロブタン1,2-ジオン	
8	3,4-ジハイドロキシシクロブタン1,2-ジオン	

- 6 -

-374-

番号	名 称	構 造 式
9	3-ブトキシベンゼン-4-ニトロキシプロパン1, 2-ジオン	$\text{H}_3\text{C}_4\text{O}$  $\text{H}_3\text{C}_2\text{O}$
10	3-ブトキシベンゼン-4-フエニルプロパン1, 2-ジオン	$\text{H}_3\text{C}$  $\text{H}_3\text{C}_6$
11	3-アミノベンゼン-4-ニトロキシプロパン1, 2-ジオン	$\text{H}_2\text{N}$  $\text{H}_3\text{C}$

以下余白

(I-A) 特開特許55-161377 (3)  
す。電解質溶液として電解質溶液を用いる場合の試験例を説明する。

直径23mm、厚さ0.2mmの円板状ステンレス鋼板(直径3の厚さの両端部分に絶縁層メッキを施してあり、また外径24.0mm、内径23.6mm、厚さ0.2mmのカップ状ステンレス鋼板7の内側周縁の両端部分に絶縁層メッキを施してあり。

外径23mm、内径20mm、高さ1.2mmのセラミック製リングの両側面にメッキしてコパル製リング2、2'をろう付したものを用意し、コパル製リング2とステンレス鋼板8をレーン格納する。

上述のように形成した容器内に外径20mm、厚さ0.2mmの絶縁層物質4(Li, 2n, Mg)を充填する。

次に、多孔質ポリプロピレン不織布(外径20mm、厚さ0.2mm)のセパレータ5を絶縁層物質4の上に設ける。このセパレータ5に絶縁層物質4を充填させる。不織布層には絶縁層物質4と

- 5 -

- 7 -

して、Li, Zn, Mgを用いているので、電解質としては、各々濃度1セル/分のLiClO<sub>4</sub>-炭酸プロピレン溶液、NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>-塩酸水溶液、濃度1セル/分のMg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-炭酸プロピレン溶液を使用した。

絶縁層物質6は、前述の通り、フクロブタン1, 2-ジオン又はその誘導体を用いる。絶縁層物質6の粉末に10wt%のカーボンブラックを混合し、その250mgに金圧約5トンのプレス圧で成形して厚さ1.8mm、の内板状のプレット形状にし、これをセパレータ5の上に充填する。そしてステンレス鋼板7と絶縁層物質6の上にのせ、金圧約10kgの圧力をかけながら、ステンレス鋼板7と、コパル製リング2'をレーン格納し、気密閉止する。なお、製作工程は、リチウムを取り扱う作業はすべて乾燥アルゴン雰囲気中で行った。このように形成した電池の結果を第1-1表に示す。なお、以下に示す各表中の絶縁層物質番号は第1表の番号と対応している。

- 9 -

-375-

-10-

第1-1表

絶縁層物質番号	絶縁層物質	電圧 (V)	電流 (mA)
1	Li	2.7	10
1	Zn	0.9	50
1	Mg	1.5	8
2	Li	2.7	12
2	Zn	0.8	68
2	Mg	1.6	7
3	Li	2.8	18
3	Zn	0.9	78
3	Mg	1.7	10
4	Li	2.5	15
4	Zn	0.8	68
4	Mg	1.4	9
5	Li	2.7	10
5	Zn	0.7	48
5	Mg	1.3	7
6	Li	2.6	14
6	Zn	0.8	88
6	Mg	1.5	9
7	Li	2.6	10
7	Zn	0.7	45
7	Mg	1.4	9
8	Li	2.5	12
8	Zn	0.8	55
8	Mg	1.5	10
11	Li	2.5	18
11	Zn	0.8	57
11	Mg	1.6	9

## 〔II-A〕

次に電解液組成として固体電解質を用いた場合の一実施例を説明する。

まず、コパルポリリン2とステンレス鋼製基板3をシーム溶接する工程までは実施例〔I-A〕と同様である。次に厚さ0.010のAl箔製電極で活物質と固体電解質の積層プロセスを次のようにして作る。

厚さ0.20mmのリタウムシートを2.0mmφの打抜き板で電極物質4とする。次に約100mgのLiIを外径2.0mmのペレット形状にプレス成形し固体電極物質5とする。次に、前述のシクロブタン1、2-ジオン又は、その誘導体の粉末に10wt%のカーボンブラックを混合し、その250mgを金圧約5トンのプレスで加工成形して直径19.8mmの内径状のペレット形状にし、これを陰極電極物質5とする。

次に、分割ダイスの中に陰極電極物質4、固体電

-11-

## 〔II-A〕

また、電解液組成として反応生成物を利用する場合の一実施例を以下に説明する。

まず、陰極電極物質4は、厚さ0.2mmのリタウムシートより、2.0mmφの内径を打抜いて作る工程までは実施例〔I-A〕と同様である。

陽極電極物質6は、前述のシクロブタン1、2-ジオン又は、その誘導体の粉末250mgに約5トンのプレスで加工成形して直径19.8mmの内径状のペレット形状とする。

次に、分割ダイスの中に前述の陰極電極物質4と陽極電極物質6を順次積層して、金圧約100kgの圧力をかけ両面を充分に密着させ、その接合面に陰極電極物質4のアルカリ金属と陽極電極物質6の反応によって陽極電極物質のアルカリ金属塩からなる固体電解質の層を生成させる。ペレット形状の積層体を取り出す。

次に上述の積層体を、溶かしてシーム溶接されたステンレス鋼製基板3の内縁に、陽極電極物質5を上面にして充填する。その後の気密封止工程は実施例〔I-A〕と同様である。また、これらの

-12-

特開55-161377 (4)

解質5、陽極電極物質6を順次積層して金圧約100kgの圧力をかけ、ペレット形状にし、これら3層を充分に密着させた後、分割ダイスを取り出す。

次に上述の積層体を、溶かしてシーム溶接されたステンレス鋼製基板3の内縁に陽極電極物質5を上面にして充填する。その後の気密封止工程は実施例〔I-A〕と同様である。このように形成した電池の構成を図1-1に示す。

図1-1 表

陽極電極物質番号	陽極電極物質	電圧 [V]	電流 [mA]
1	LiI	2.5	168
2	LiI	2.4	143
3	LiI	2.7	187
4	LiI	2.6	164
5	LiI	2.3	147
6	LiI	2.4	151
7	LiI	2.5	158
8	LiI	2.5	160
9	LiI	2.5	155
10	LiI	2.6	160
11	LiI	2.5	142

-12-

操作工程はすべて真点-50℃のアルゴン雰囲気で行った。このように形成した電池の初期の陽極電圧と閉路電流値の関係を図1-1表に示す。

図1-1 表

陽極電極物質番号	陽極電極物質	電圧 [V]	電流 [mA]
1	LiI	2.2	5
2	LiI	2.8	7
3	LiI	2.6	13
4	LiI	2.5	9
5	LiI	2.2	6
6	LiI	2.3	8
7	LiI	2.3	7
8	LiI	2.4	10
9	LiI	2.4	9
10	LiI	2.5	8
11	LiI	2.5	10

以下 空白



-376-

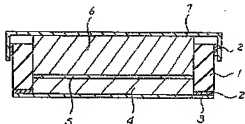
-14-

特開昭55-161877(5)

上面各板の電圧は初期の閉路電圧を承し、電圧は、初期の閉路電圧を示す。

本発明の電池は、下記のような優れた効果を有する。

- (1) エネルギー密度は、20 Wh/kgと通常のマンガン乾電池にくらべ3倍弱大きい。
- (2) 小型・薄型・軽量化が可能である。
- (3) 充放電(Ⅰ-A)、(Ⅱ-A)では、充放電の遅延という概念もなく、長時間が可能である。



第 1 図

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明による電池の充放電例を説明するための断面図。

1……セラミック製リング、2、2'……ニッケル製リング、3……ステンレス製容器、4……密封部材、5……正極板(セパレータ)、6……負極板、7……ステンレス製蓋。

発明人 伊藤 内 原 晋

- 15 -

#### 第 1 頁の続き

- ②発 明 者 松林寿夫  
東京都港区芝五丁目33番1号日  
本電気株式会社内
- ②発 明 者 田辺喜一  
東京都港区芝五丁目33番1号日  
本電気株式会社内
- ②発 明 者 河村卓郎  
東京都港区芝五丁目33番1号日  
本電気株式会社内